

公開特許公報

① 特開昭 52-16594

④ 公開日 昭 52. (1977) 2.7

② 特願昭 50-91935

② 出願日 昭 50. (1975) 7.30

審査請求 未請求 (全 6 頁)

庁内整理番号 7142 47

6714 45

6714 45

7144 48

⑤ 日本分類

265C43

251D242

251A242

241A0

⑥ Int. Cl²

C08G 12/30

C08K 3/36

C08J 3/20

特 許 願

昭和 50 年 7 月 30 日

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

分散性に優れた微細着色樹脂の製法

2. 発明者

大阪府豊中市新千里北町 2-10-4
椿 本 恒 雄 他 3 名

3. 特許出願人

大阪府大阪市東区高麗橋 5 丁目 1 番地
(462) 日本触媒化学工業株式会社
代表取締役 北 野 精 一

4. 代理人

東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号
日本触媒化学工業株式会社 東京支社内

平 井 満 夫

50 091535

- 1 -

明 細 書

1. 発明の名称

分散性に優れた微細着色樹脂の製法

2. 特許請求の範囲

染料により着色された未硬化のベンゾグアナミン系樹脂の乳化物 100 重量部 (樹脂固形分換算) に対して、Brunauer, Emmett, Teller 法に基づいて測定された比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 乃至 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、粒径が 0.05 ミクロン以下の超微粒子状シリカ 1~15 重量部と硬化触媒 0.01~5 重量部を添加し、超微粒子状シリカおよび硬化触媒の共存下に乳化状態で該樹脂の硬化反応を進め、硬化物を水媒体から分離し乾燥することとを特徴とする分散性に優れた微細着色樹脂の製法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、分散性に優れた微細着色樹脂の製法に関するものである。詳しくは、染料により着色された未硬化のベンゾグアナミン系樹脂乳化物を Brunauer, Emmett, Teller 法 (以下 BET 法と略す。) に基づいて測定された比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 乃至

$400 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、その粒径が 0.05 ミクロン以下の超微粒子状シリカおよび硬化触媒の存在下で乳化状態を保ちつつ硬化させた後、硬化物を水媒体より分離乾燥することから成る分散性の飛躍的に改善された微細着色樹脂の製法に関するものである。

合成樹脂を染料で着色した後、微粉碎して顔料として用いる試みは比較的古くから行なわれている。しかし、このような方法では、用いべき合成樹脂として染料に対する染着性が良好で、かつ機械的微粉碎が容易であるということが必要であり、その選択の範囲は限られており、耐熱性、耐溶剤性等の点で満足できるものは得られていない。

本発明者らは、耐水性、耐溶剤性、耐熱性に優れているベンゾグアナミン系樹脂を微細着色樹脂として応用すべく鋭意研究した結果、染料により着色されたベンゾグアナミン系樹脂の乳化物に硬化触媒を加え乳化状態に保ちながら硬化反応を進め、樹脂を不溶不融状態に至らしめることにより、あるいは無着色のベンゾグアナミン系樹脂の乳化

物に特に水溶性染料を加え硬化触媒の共存下に乳化状態を保ちながら硬化反応を進め、不溶不融状態に至らしめることにより得られる微細着色樹脂の乳化物から樹脂固形分を分離乾燥することからなる顔料として有効に用い得る微細着色樹脂の製法を見出している。

本発明者らによる方法で得られる微細着色樹脂は、粒子径0.5～10ミクロンの範囲の粒子で、耐熱性、耐溶剤性、耐色移行性に優れた顔料として、印刷インキ、プラスチックの着色、塗料および擦染等の種々の分野で有効に用いることができる。

本発明者らは、上記の微細着色樹脂について、さらに詳細に研究した結果、該微細着色樹脂はそれぞれが分離した球状の単粒子の状態としただけでなく、球状の単粒子が数個乃至数十個集まって形成した粗大粒子群の状態としても存在していることを見出した。乳化状態で硬化せしめ、戸過あるいは遠心沈降により水媒体から分離し、さらに乾燥して得られる微細着色樹脂は、塊状となつて

- 3 -

的から考えて、粗大粒子群の機械的粉碎は好ましくない。

本発明者らは、上記の問題点を克服するため鋭意研究した結果、BET法に基づいて測定された比表面積が50m²/g乃至400m²/gである超微粒子状シリカおよび硬化触媒の共存下で硬化反応を進めることにより問題点を克服できることを見出して、本発明を完成させたものである。

本発明は、染料により着色された未硬化のベンゾグアナミン系樹脂の乳化物100重量部（樹脂固形分換算）に対して、Brunauer, Emmett, Teller法に基づいて測定された比表面積が50m²/g乃至400m²/gであり、粒径が0.05ミクロン以下の超微粒子状シリカ1～15重量部と硬化触媒0.01～5重量部を添加し、超微粒子状シリカおよび硬化触媒の共存下に乳化状態で該樹脂の硬化反応を進め、硬化物を水媒体から分離し乾燥することを特徴とするものである。

本発明の方法によつて得られた微細着色樹脂には、単粒子が数個乃至数十個集まって形成した粗

いるが、該微細着色樹脂は「指で軽く押える程度のわずかな力」で簡単にほぐれて微粉末状となる。しかし、この微粉末の中に上述の数個乃至数十個の球状単粒子が集まって形成した粗大粒子群が含まれており、該微細着色樹脂を顔料として種々の媒体中に分散させて用いた場合、該粗大粒子群があたかも一個の粗大粒子であるかのように挙動し、該微細着色樹脂の分散性に好ましくない影響を与えるものである。

このような粗大粒子群の大きさは、単粒子より大きいとは言え、10～20ミクロン程度の大きさであるので、用途によつては支障なく用い得る場合も数多い。しかし、特に高度な分散性を要求される分野については、該粗大粒子群の存在が問題となる場合も少なくない。

このような粗大粒子群を機械的にほぐそうとする場合、該粗大粒子群の単粒子間の結合がかなり強靱であるため、長時間の苛酷な粉碎操作が必要となり、乳化物を経由することによつて苛酷な微粉化工程を省略できるという本発明者の本来の目

- 4 -

大粒子群は実質上存在しないことが電子顕微鏡により確認されており、それ故、本発明による微細着色樹脂は、前述の如く強靱な結合により形成している粗大粒子群を単粒子にほぐすための粉碎を全く必要としないものである。

また、本発明による粗大粒子群を有しない微細着色樹脂を顔料として各種の応用分野について検討評価したところ、該微細着色樹脂の分散性が飛躍的に向上し、それに伴つて着色力の向上も顕著である。

本発明の優れた効果がいかなる作用によつて発現するのかについて正確に説明することは困難であるが、恐らくつぎのような理由に基づくものと思われる。すなわち、染料によつて着色された未硬化のベンゾグアナミン系樹脂の乳化物に添加された超微粒子状シリカは該乳化物中の水媒体に溶解したフリーの保護コロイド、例えばポリビニルアルコールを吸着し、ポリビニルアルコールのアセタール化に基因する微細着色樹脂粒子間の結合を抑制する作用を発揮し、また超微粒子状シリカ

- 5 -

- 6 -

は微細着色樹脂粒子の表面に付着し該粒子同志が直接接触し二次凝集するのを防ぐ作用を発揮し、両作用が相乗されることによつて本発明の優れた効果が発現されるものと思われる。しかし、このような理由だけで本発明が制限されるものでなく、いずれにせよ、本発明の方法で得られた微細着色樹脂は顔料として用いた場合の分散性は非常に優れており、耐熱性、耐溶剤性、耐色移行性等従来より保有していた特色をそのまま保持している。

しかも、本発明による微細着色樹脂は、分散性が優れ粒径が均一であるため、被着色物の色の鮮明さが著しく向上することを特徴とするものである。

本発明における染料により着色された未硬化のベンゾグアナミン系樹脂乳化物としては、ベンゾグアナミンもしくはベンゾグアナミン100~50重量部とメラミン0~50重量部とからなる混合物とホルムアルデヒドとをベンゾグアナミンもしくは該混合物1モルに対して1.2~3.5モルの割合で反応させ得られる反応生成物を染料で着色し、

- 7 -

を防ぐ効果が小さいので好ましくない。

超微粒子状シリカの適正な使用量は、未硬化のベンゾグアナミン系樹脂乳化物の樹脂固形分100重量部に対して1~1.5重量部であり、使用量がこれより少ない場合は該微細着色樹脂の粗大粒子群の発生を防止する効果が微弱であり、使用量がこれより多い場合は、該ベンゾグアナミン系着色樹脂乳化物の粘度が上昇するため乳化物を薄めずして安定に保持することが困難となること、また得られる微細着色樹脂の着色力が低下すること等の点で好ましくない。

染料によつて着色された未硬化のベンゾグアナミン系樹脂乳化物への超微粒子状シリカの添加方法としては、粉末状のまま直接添加する方法、および前もつて水に分散させた後添加する方法があるが、これらはいずれも同等に有効である。

超微粒子状シリカの添加時期としては、染料で着色された未硬化のベンゾグアナミン系樹脂乳化物の硬化反応前もしくは硬化反応中のいずれの時点にも有効に添加することができるが、微細着色

保護コロイドを用いて乳化せしめたもの、また、ベンゾグアナミンもしくはベンゾグアナミン100~50重量部とメラミン0~50重量部からなる混合物とホルムアルデヒドとをベンゾグアナミンもしくは該混合物1モルに対して1.2~3.5モルの割合で反応させ得られる反応生成物を保護コロイドを用いて乳化せしめた後、水溶性染料を加えて着色したもの等が挙げられるが、このような方法で得られるものだけで該ベンゾグアナミン系樹脂乳化物が制限されるものではない。

本発明における超微粒子状シリカとしては窒素ガスの多分子層吸着によるBET法から求める比表面積が50~400 m²/gの範囲にあるものが有効に用いられる。BET法による比表面積より本発明に用い得る超微粒子状シリカの細かさが類推できるが、電子顕微鏡写真による粒子径では0.05ミクロン程度以下のものが、超微粒子状シリカとして本発明に有効に用いられる。BET法による比表面積が50 m²/g以下のもの、即ち粒径の大きいものでは、該微細着色樹脂の粗大粒子群の発生

- 8 -

樹脂の粗大粒子群が、該微細着色樹脂の硬化反応の進行と共にその結合を強靱なものとしていくことから、該ベンゾグアナミン系樹脂乳化物の硬化反応を開始する前に超微粒子状シリカを添加し、場合により硬化反応中に追加添加するのが特に効果的である。染料で着色された未硬化のベンゾグアナミン系樹脂乳化物をその硬化反応前または硬化反応中に超微粒子状シリカを添加することなく硬化せしめ、不溶不融状態の微細着色樹脂よりなる乳化物に超微粒子状シリカを添加混合し、樹脂固形分を分離乾燥して得た微細着色樹脂は、分散性の向上はほとんど認められない。また、乳化に先立つて、ベンゾグアナミンもしくはベンゾグアナミン100~50重量部とメラミン0~50重量部とからなる混合物をホルムアルデヒドと反応させ得られる反応生成物あるいは保護コロイドを含む水溶液に超微粒子状シリカを添加して得られる微細着色樹脂は、分散性の向上は認められない。

染料で着色された未硬化のベンゾグアナミン系樹脂乳化物の硬化反応は超微粒子状シリカおよび

硬化触媒の共存下に乳化状態のままで40~100℃の範囲の温度とすることによつて行ない、硬化物が不溶不融状態となつた時を硬化反応の終点とする。硬化触媒としてはアミン系樹脂の硬化触媒として用いられるもの、例えば塩酸、硫酸、磷酸等の鉱酸類安息香酸、フタル酸、酢酸等のカルボン酸類、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等のスルホン酸類からなる群より適当に選んで使用することができる。これらの硬化触媒は、染料で着色された未硬化のベンゾグアナミン系樹脂乳化物の樹脂固形分100重量部に対して0.01~5重量部の範囲で添加使用するもので、硬化反応時の該ベンゾグアナミン系着色樹脂乳化物のpHは2.0~5.5の範囲にある。

硬化反応を終了した後、硬化物は水媒体から分離し乾燥して微細着色樹脂とするものである。水媒体からの分離法としては、戸過遠心沈降、噴霧乾燥その他固液の分離操作のいずれの方法でも有効に適用できる。また、乾燥は単に樹脂固形分よ

- 11 -

ヒドの反応生成物を得た。

ポリビニルアルコール(クラレ株式会社製品、PVA205)6.0gを水600gに溶解して得た水溶液にホモミキサーを用いて激しく攪拌しながら上記の反応生成物を含む溶液を加え乳化させた。乳化物を30℃まで冷却した後、ローダミンB1.5gとローダミン6GCP1.5gを加えて30分間室温で攪拌し、染料で着色された未硬化のベンゾグアナミン系樹脂の乳化物を得た。

BET法による比表面積200m²/gの超微粒子状シリカ(日本アエロジル株式会社製品“AEROSIL 200”)7.5gを水67.5gに均一に分散させて得られた液を上記乳化物に加え、ついでIN-硫酸40gを加え、40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃の各温度で順次2時間づつ加熱攪拌し、乳化状態で縮合硬化させて微細着色樹脂を得た。

微細着色樹脂を戸別し、100℃で乾燥し150℃で3時間加熱処理した後、乳鉢の中で軽く押しつぶすことにより粉状の微細着色樹脂を得た。

- 13 -

り水分を除去するだけでなく、遊離ホルムアルデヒドの除去および硬化を完全にするためにも必要なものである。

このようにして超微粒子状シリカを用いる本発明の方法によつて得られた微細着色樹脂は、顔料として使用した場合の分散性が極めて優れており、したがつて、使用した染料の鮮明さ、着色力を効果的に発揮するものであり、ベンゾグアナミン系樹脂の優れた耐熱性、耐溶剤性等の物性と相まつて、非常に広範な分野に有効に用いることができるものである。

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

実施例 1

攪拌機、還流冷却器、温度計を備えた四つ口フラスコにベンゾグアナミン150g(0.8モル)、濃度37%のホルマリン130g(1.6モル)および濃度10%の炭酸ナトリウム水溶液0.52gを仕込み、攪拌しながら94~95℃の温度で5時間反応させてベンゾグアナミンとホルムアルデ

- 12 -

ヒドの反応生成物を得た。このようにして得た微細着色樹脂は、非常に優れた分散性を示した。

実施例 2

実施例1で使用したのと同じフラスコにベンゾグアナミン150g(0.8モル)、濃度37%のホルマリン130g(1.6モル)および濃度10%の炭酸ナトリウム水溶液0.52gを仕込み、攪拌しながら94~95℃の温度で5時間反応させた。その後、カヤセツトエローG7.5gを加え、94~95℃に保ち30分間攪拌し、染料をベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとの反応生成物に相溶させた。

ポリビニルアルコール(クラレ株式会社製品、PVA205)6.0gを水600gに溶解して得た水溶液にホモミキサーを用いて激しく攪拌しながら上記着色された反応生成物を含む溶液を加え、乳化させて染料で着色された未硬化のベンゾグアナミン系樹脂の乳化物を得た。

BET法による比表面積200m²/gの超微粒子状シリカ(日本アエロジル株式会社製品“AEROSIL

- 14 -

リカを乳化物に添加する操作を行わずに、他は同じ手順に従って硬化反応を終えた。

微細着色樹脂の尹別に先立つて、BET法による比表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ の超微粒子状シリカ（日本アエロジル株式会社製品“AEROSIL 200”）7.5 g を水 67.5 g に均一に分散させて得られた液をホモミキサー攪拌下で加えた後、実施例1と同様に尹別、乾燥、加熱処理した後、乳鉢の中で軽く押しつぶすことによつて粉状の微細着色樹脂を得た。

しかしながら、このようにして得た粉状の微細着色樹脂は、実施例1のものに比較して分散性が劣つていた。

比較例3

実施例1で使用したのと同じフラスコにベンゾグアナミン150 g（0.8モル）、濃度37%のホルマリン130 g（1.6モル）および濃度10%の炭酸ナトリウム水溶液0.52 gを仕込み、攪拌しながら94~95℃の温度で5時間反応させた。その後、BET法による比表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$

加熱処理した後、乳鉢の中で軽く押しつぶすことによつて粉状の微細着色樹脂を得た。

しかしながら、このようにして得た粉状の微細着色樹脂は実施例1のものに比較して分散性が劣つていた。

実施例3

実施例1および比較例1~3で得られた微細着色樹脂の分散性を下記の分散媒について試験した。結果は、第1表に示したとおりであつた。

ポリ塩化ビニル：微細着色樹脂を軟質ポリ塩化ビニルへ1%混入し、ロール分散して得られたシートをルーベにより観察した。

水：微細着色樹脂をノニオン性界面活性剤（旭電化工業株式会社製品“ブルロニツク L44”）1%水溶液に分散して得られた液を走査型電子顕微鏡により観察した。

200”）7.5 g を水 67.5 g に均一に分散させて得られた液を上記乳化物に加え、ついでIN-硫酸40 gを加え、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃の各温度で順次2時間づつ加熱攪拌し、乳化状態で縮合硬化させて微細着色樹脂を得た。

微細着色樹脂を尹別し、100℃で乾燥し150℃で3時間加熱処理した後、乳鉢の中で軽く押しつぶすことにより粉状の微細着色樹脂を得た。

このようにして得た微細着色樹脂は非常に優れた分散性を示した。

比較例1

実施例1において、硬化反応前に超微粒子状シリカを乳化物に添加する操作を行わずに、他は同じ手順に従つて粉状の微細着色樹脂を得た。

しかしながら、このようにして得た粉状の微細着色樹脂は実施例1のものに比較して分散性が劣つていた。

比較例2

実施例1において、硬化反応前に超微粒子状シ

の超微粒子状シリカ（日本アエロジル株式会社製品“AEROSIL 200”）7.5 g を水 67.5 g に均一に分散させて得られた液を加え、90~95℃に保ち30分間攪拌し、超微粒子状シリカをベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとの反応生成物に混合した。

ポリビニルアルコール（クラレ株式会社製品、PVA 205）6.0 g を水 60.0 g に溶解して得た水溶液にホモミキサーを用いて激しく攪拌しながら、上記の超微粒子状シリカを含む反応生成物を加え乳化させた。乳化物を30℃まで冷却した後、ローダミンB 1.5 g とローダミン6GCP 1.5 g を加えて30分間室温で攪拌し、超微粒子状シリカを含む染料で着色された未硬化のベンゾグアナミン系樹脂の乳化物を得た。

上記乳化物にIN-硫酸40 gを加え、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃の各温度で順次2時間づつ加熱攪拌し、乳化状態で縮合硬化させて微細着色樹脂を得た。

微細着色樹脂を実施例1と同様に尹別、乾燥、

第 1 表

分散媒	ポリ塩化ビニル	水
実施例 1	粗大粒子なし	粗大粒子群なし
比較例 1	粗大粒子あり	粗大粒子群あり
比較例 2	粗大粒子あり	粗大粒子群あり
比較例 3	粗大粒子あり	粗大粒子群あり

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

代理人 平 井 満 夫



5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
 (2) 委 任 状 1 通
 (3) 特 許 願 副 本 1 通

6. 前記以外の発明者

大阪府豊中市新千里西町^{シンセンリニシマチ}3-C-14-101藤 川 巖^{フジ カワ イワオ}大阪府三島郡島本町青葉^{シマモトチヨウアヲバ}3丁目2番地内 田 克 己^{ウチ ノベ カン ミ}大阪府東大阪市長堂^{チヨウトウ}1-56南 谷 修^{ミナミ ダニ オサム}